

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月17日

出願番号
Application Number: 特願2004-075625

[ST. 10/C]: [JP2004-075625]

出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 B030319
【提出日】 平成16年 3月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 09/00
H01G 9/15

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-32-506
【氏名】 村上 瞳明

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-23
【氏名】 立花 正満

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市上土室 1-10-6-412
【氏名】 古谷 浩行

【発明者】
【住所又は居所】 京都府京田辺市田辺狐川 153-1
【氏名】 山岸 英雄

【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 武田 正利

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-310856
【出願日】 平成15年 9月 3日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくともイオン性液体と導電性高分子とを必須成分として含む電解質であって、前記イオン性液体のアニオン成分がフッ素を含む分子であることを特徴とする電解質。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電解質であって、さらにアンモニウム塩、四級化アンモニウム塩、三級アミン、有機酸、リン酸から選択された少なくとも一つが、添加されてなることを特徴とする電解質。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の電解質であって、前記イオン性液体の前記アニオン成分が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、から選択された少なくとも一つであることを特徴とする電解質。

【請求項 4】

前記導電性高分子がポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンおよびこれらの誘導体、から選ばれた少なくとも一種類であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電解質。

【請求項 5】

前記導電性高分子が化学電解重合されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電解質。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電解質を用いてなる電解コンデンサ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電解質およびそれを用いた電解コンデンサ

【技術分野】

【0001】

本発明は電子伝導性とイオン伝導性とを兼ね備えた電解質に関する、詳しくは電解コンデンサ用電解質に関する。

【背景技術】

【0002】

電解コンデンサは一般にアルミやタンタルなどの弁金属を陽極、その表面に形成された酸化皮膜を誘電体とし、該誘電体と電解液を挟んで陰極を形成した構成となっている。この電解コンデンサにおける駆動用電解液には二つの重要な役割がある。一つは極めて薄い酸化皮膜を保護・修復する陽極酸化性と言われる作用である。他の一つは事実上の陰極としての作用であり、これは陽極上の誘電体から静電容量を引き出す役目を果たしている。

【0003】

第一の作用である陽極酸化性は電解質の有するイオン伝導性に基づきアルミやタンタルの酸化膜を形成する化学作用である。しかし、どの様なイオンが陽極酸化に関与しているかについては、プロトンが重要な役割を果たしている事を除いて明確になっておらず、従って、陽極酸化性を示す電解質の探索は、試行錯誤的に実施されているのが現状である。

【0004】

これに対してもう一方の作用である事実上の陰極としての作用には高い電気伝導性、すなわち高い電子伝導性が求められる。

【0005】

一般に、電解コンデンサ用の電解液としては有機酸や無機酸またはそれらの塩が添加された、エチレングリコールやユーピチロラクトンなどの有機溶媒が用いられる。有機酸や無機酸またはそれらの塩としては、具体的には、リン酸、ギ酸、酢酸、アジピン酸アンモニウム、コハク酸アンモニュウム、三級アミン類、四級アンモニウム塩などが用いられる。この様な電解質及び溶媒からなる電解液を用いる複合電解液系が用いられる理由は、上記の様なイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた電解質とするためである。（非特許文献1、2、3、4を参照のこと。）

しかしながら、この様な液体電解質は上記の様な添加物を加える事により、伝導度の向上を図っているもののその値はせいぜい 10^{-3} S/cm 程度であり、低インピーダンスコンデンサの実現には不十分なものであった。またこの様な液体電解質には、用いられた溶媒の蒸発によるドライアップと言う現象があり、長期寿命や耐熱性には不十分な特性であった。

【0006】

この様な特性を改善するために、溶融塩をコンデンサ用電解質として使用する為の検討がなされており、例えば、溶媒を用いずに共役二重結合を有する含窒素複素環カチオンもしくは共役二重結合を有する含窒素複素環からなる電解質塩を、溶融または溶融後固化させてコンデンサ用電解質を構成する検討がなされている（例えば特許文献1を参照のこと。）。

【0007】

また、溶媒を用いずにカルボン酸塩とカルボン酸を混合して溶融状態にした電解コンデンサ用電解質を、単独もしくはセパレータと共に陽極箔と陰極との間に介在させてコンデンサを構成する検討がなされている（例えば特許文献2を参照のこと。）。しかし、これらの電解質は伝導度特性の観点、あるいは価格の観点からまだ不十分で実用化には至っていない。

【0008】

一方、近年溶媒を含まない固体状のコンデンサが開発されている。具体的には、ポリピロール、ポリアニリン、あるいはポリチオフェン誘導体などの導電性高分子を電解質として用いたものである。これらの導電性高分子は上記の電解質及び溶媒からなる電解液に比

べてその電気伝導度（電子伝導性）がはるかに高いため、それらを電解質とするコンデンサでは内部インピーダンスを低減する事ができ、特に高周波回路用コンデンサとした場合に優れた特性を発揮する。従って、このような導電性高分子コンデンサは電解コンデンサの市場の中で重要な地位を形成しつつある。

【0009】

しかしながら、導電性高分子は本質的にイオン伝導性は有していないので、電解コンデンサの酸化皮膜の修復性という陽極酸化性作用の点では、従来の電解液をもちいたコンデンサに比較してはるかに劣るものであった。一般に導電性高分子コンデンサにおいては、誘電体皮膜が破損したときに発生するジュール熱によって、その破損部の誘電体表面に存在する導電性高分子がその脱ドープ反応により絶縁化する事によって誘電体皮膜の破壊を防いでいる、と言われている。この様なメカニズムは、従来の電解液を用いたコンデンサの酸化皮膜修復作用において発現しているメカニズムとは、根本的に原理が異なるものである（例えば非特許文献5を参照のこと。）。

【0010】

この結果、導電性高分子コンデンサにおいては高い耐電圧のコンデンサを作る事が出来ないという欠点があった。具体的には、通常アルミを陽極としてもちいた導電性高分子コンデンサでは、例えば70V化成を行った場合、16V程度、タンタルを用いた導電性高分子コンデンサでは、例えば34V化成を行った場合、12V程度までの耐電圧のコンデンサしか製造できないのが現状である。ここで、70V化成とは、弁金属表面に誘電体の酸化皮膜を形成する際に、弁金属に印加する直流電圧つまり化成電圧が70Vであることを意味する。無論、化成電圧を大きくして耐電圧を上げる事は原理的には可能であるが、その場合には化成電圧が高くなるに従ってコンデンサ容量が小さくなるのでコンデンサの特性としては悪いものとなり、また、化成電圧を高くしても耐電圧はそれに比例して上昇しないので、いずれにしても良い方法とは言えない。

【0011】

以上の様な電解コンデンサに関連した技術とは別に、近年常温で液体状である溶融塩が開発され注目されている。これらはイオン性液体と呼称され、イミダゾリウムやピリジニウム等の四級塩カチオンと適当なアニオン（Br⁻、AlC₁⁻、BF₄⁻、PF₆⁻など）との組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。イオン性液体は、不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、各種合成や触媒反応などの化学反応に用いられる再利用可能なグリーンソルベントとして注目されている。また、一方でLiイオン電池の電解質としての検討や電気二重層コンデンサの電解質としての検討もなされている（例えば特許文献3～10を参照のこと。）。なお、イオン性液体の合成方法については、例えば非特許文献6に総合的な記述がある。しかしながら、イオン性液体を酸化皮膜の修復性つまり陽極酸化性の観点から検討した例は、知られていない。

【0012】

ところで、以上述べた電解コンデンサ用電解質に関する従来技術とは別に、イオン性液体中で導電性高分子を合成すると言う研究が成されている。このような例として、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子を、アニオンをAlC₁₄⁻とするイオン性液体中で電解重合したとの報告がある（例えば、非特許文献7、8、9を参照のこと。）。これらの例では、イオン性液体のアニオンであるAlC₁₄⁻は電解重合で形成される導電性高分子のドーパントとしても用いられている。しかし、AlC₁₄⁻は空气中で不安定なので、このようにして得られた導電性高分子の電気伝導度は極めて不安定であった。また、これらの例では導電性高分子にアニオンが取り込まれはするものの、イオン性液体自体が電解高分子に取り込まれる訳ではない。

【0013】

また一方、ピロールやアニリンの電解重合を、アニオンをBF₄⁻、あるいはPF₆⁻とするイオン性液体中で実施したとの報告がある（例えば、非特許文献10、11を参照のこと。）。しかしながら、これらの例はいずれも、イオン性液体を単に導電性高分子の電解重合を行うための溶媒として用いたものである。したがって、これらの例において合

成された導電性高分子にイオン性液体が含まれていない事は言うまでもない。

- 【特許文献 1】特開平 5-13278
- 【特許文献 2】特開平 5-101983
- 【特許文献 3】特開 2000-3620
- 【特許文献 4】特開平 10-83821
- 【特許文献 5】特開平 11-100347
- 【特許文献 6】特開 2002-3478
- 【特許文献 7】WO00/57440
- 【特許文献 8】特開 2002-151361
- 【特許文献 9】特開平 10-168028
- 【非特許文献 1】電解蓄電器評論、28巻、No 1、1頁 (1974年)
- 【非特許文献 2】電解蓄電器評論、47巻、No 2、100頁 (1997年)
- 【非特許文献 3】電解蓄電器評論、53巻、No 1、101頁 (2002年)
- 【非特許文献 4】電解蓄電器評論、46巻、No 1、123頁 (1995年)
- 【非特許文献 5】電解蓄電器評論、53巻、No 1、95頁 (2002年)
- 【非特許文献 6】大野弘幸監修、「イオン性液体」シーエムシー出版 (2003年)
- 【非特許文献 7】P. G. Pickup and R. A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc., 106, 2294 (1984)
- 【非特許文献 8】P. G. Pickup and R. A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 195, 271 (1985)
- 【非特許文献 9】L. Janiszewska. and R. A. Osteryoung, J. Electrochem. Soc., 134, 2787 (1987)
- 【非特許文献 10】W. Lu. et al., Science, 297, 983 (2002)
- 【非特許文献 11】K. Sekiguchi, M. Atobe and T. Fuchigami, Electrochim. Commun., 4, 881 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、この様な状況に鑑み、電子伝導性及びイオン伝導性に優れた電解質を提供することである。また、コンデンサ用電解質としたときに、優れた電子伝導性を有することで低インピーダンスの、更に、優れた陽極酸化性を有することで高耐電圧の、電解コンデンサが構成可能な電解質を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

(1) 本発明の第一は、少なくともイオン性液体と導電性高分子とを必須成分として含む電解質であって、前記イオン性液体のアニオン成分がフッ素を含む分子であることを特徴とし、酸化皮膜をエッティングとすることなく、ドライアップのおそれがない、電子伝導性及びイオン伝導性に優れた電解質となる。

(2) 本発明の第二は、前記電解質であって、さらにアンモニウム塩、四級化アンモニウム塩、三級アミン、有機酸、リン酸から選択された少なくとも一つが、添加されてなることを特徴とする電解質であり、優れた陽極酸化性を有する電解質となる。

(3) 本発明の第三は、前記電解質であって、前記イオン性液体のアニオン成分が、 $B F_4^-$ 、 $P F_6^-$ 、から選択された少なくとも一つである電解質であり、特に優れた陽極酸化性を有する電解質となる。

(4) 本発明の第四は、前記導電性高分子がポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンおよびこれらの誘導体、から選ばれた少なくとも一種類である上記(1)、(2)、(

3) 記載の電解質である。

(5) 本発明の第五は、導電性高分子が化学電解重合されたものである、(1)、(2)、(3)、(4)記載の電解質であり、電解重合反応と同時にドーピングが行われ、優れた電子伝導度とイオン電導性を兼ね備えた電解質となる。

(6) 本発明の第六は、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)記載の電解質を用いてなる電解コンデンサであり、本発明の電解質を用いて好ましく形成され得る。

【発明の効果】

【0016】

本発明によって電子伝導性とイオン伝導性にすぐれた電解質を得る事ができる、またこれらの電解質を電解コンデンサの電解質として使用する事により、耐電圧特性、インピーダンス特性にすぐれたコンデンサを得る事が出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

我々は上記の課題を解決するために種々のイオン性液体を合成し、そのアルミニウムとタンタルの酸化皮膜に対する影響を測定した。

【0018】

イオン性液体は常温溶融塩とも言われ、イオンのみから構成されているにもかかわらず常温で液体である物を言う。イオン性液体は通常の有機溶媒のように一部がイオン化・解離しているのではなく、イオンのみから形成され、すなわち100%イオン化していると考えられている。

【0019】

一般にイオン性液体はイミダゾリウムなどのカチオンと適当なアニオン(Br^- 、 Cl^- 、 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- など)の組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。種々検討の結果、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- などをアニオンとするイオン性液体ではイオン性液体自体が酸化膜をエッチングにより溶解してしまう事がわかった。しかしながら、アニオンがフッ素を含む分子であるものは、酸化皮膜にエッチングなどの悪影響を与える事がない事が分かった。さらに詳細な検討を行った結果、フッ素を含むイオン性液体には陽極酸化能力を有するものがあることが分かった。

【0020】

次に我々はこの様な含フッ素イオン性液体に、さらに溶質を添加したものについて各種検討を行った。この場合、添加された溶質は常にイオン性液体中に溶解した状態にあり、さらに強い陽極酸化能力を付与する働きをもつ。この様な構成の電解質におけるイオン性液体の役割は溶媒としての役割と同じであるが、通常の有機溶媒を用いた場合に比べイオン性液体は極めて安定で蒸発しにくく、つまり蒸気圧が低いので、ドライアップのおそれがないと言う特徴をもっている。

【0021】

すでに述べた様に、 γ -ブチロラクトンなどの有機溶媒を用いた電解液型の従来の電解コンデンサでは、有機溶媒にさらに溶質を添加したものがその電解液として用いられるが、有機溶媒が蒸発した後の状態では、添加された溶質は固体状態であるため、酸化皮膜の修復能力である陽極酸化性を發揮する事ができない。

【0022】

これに対して本発明の電解質では、構成成分であるイオン性液体が殆ど蒸発しないので長期使用によっても酸化皮膜の修復能力は保持されるのである。

【0023】

この様な目的に適当な溶質としては、アジピン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩系添加剤、マレイン酸トリエチルアミンなどのアミン塩系添加剤、マレイン酸第四級アンモニウム、フタル酸第四級アンモニウム、などの四級アンモニウム塩系添加剤、四級化イミダゾリウム塩、リン酸、酢酸などを例示する事ができる。

【0024】

この様に我々は、溶媒としての働きを持つ含フッ素イオン性液体と陽極酸化性をもつ溶

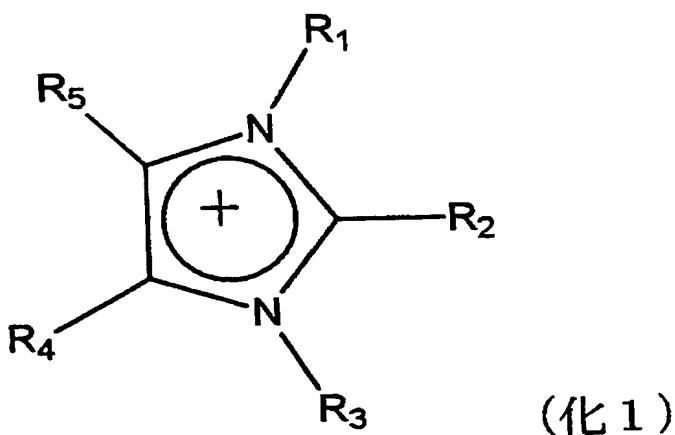
質添加剤と導電高分子との複合化を行う事により、電子伝導性とイオン伝導性の両方に優れた特性を有するコンデンサ用電解質を提供すると言う目的を達成する事ができた。

【0025】

本発明の目的に適當なイオン性液体に用いられるカチオンとしては、イミダゾリウムカチオン（化1）、ピリジニウムカチオン（化2）、ピロリジニウムカチオン（化3）、アチオン（化1）、ピリジニウムカチオン（化2）、ピロリジニウムカチオン（化3）、アシモニウムカチオン（化4）、トリアジン誘導体カチオン（化5）、等を例示することが出来る。

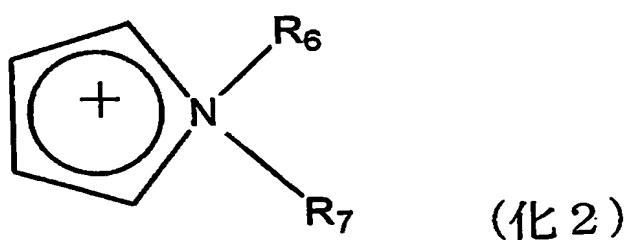
【0026】

【化1】



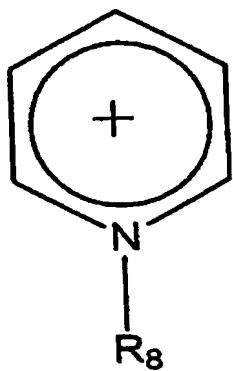
【0027】

【化2】



【0028】

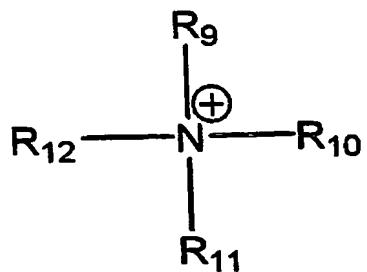
【化3】



(化3)

【0029】

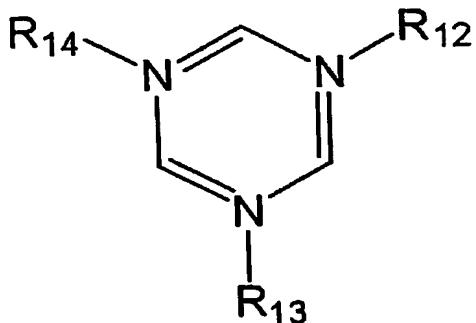
【化4】



(化4)

【0030】

【化5】



(化5)

ただし、(化1)～(化5)においてR₁～R₁₁は、それぞれ、H、アルキル基、ビニル基、アルコキシ基を示す。

【0031】

一方、本目的に適したイオン性液体におけるアニオンとしては、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻を例示する事ができる。中でもBF₄⁻、PF₆⁻を用いた場合には陽極酸化性をもつイオン性液体が得られる場合が多く、本目的のアニオンとして良好に用いられる。一方、F₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻などのアニオン種を用いた場合には、陽極酸化性は無いか、あるいはあっても比較的弱い場合が多い。したがって、これらのイオン性液体は単なる溶媒として振舞うと考えてよく、これらのイオン性液体に前記の溶質を溶解させる事により陽極酸化性の溶質能力を向上させる事ができる。無論、BF₄⁻、PF₆⁻などの含フッ素イオン性液体に溶質を添加することも、さらに陽極酸化性能を向上させるとする観点からより望ましい事は言うまでもない。

【0032】

これらのイオン性液体に添加される溶質の添加量は、イオン性液体の液体としての性質が失われない範囲で任意に選択することができる。上記の様な溶質の上述したイオン性液体への溶解性は大きく、比較的大量の溶質を溶かすことができる。

【0033】

次に、本発明の他の構成要素である電導性高分子についてのべる。本発明に用いられる導電性高分子は特に限定されるものではないが、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、およびこれらの誘導体は好ましく用いられる。例えば該誘導体の代表的例として、1-4ジオキシチオフェンモノマーから得られるポリチオフェンをあげる事が出来る。

【0034】

これらの導電性高分子の合成方法としては、化学重合法、電解重合法、有機金属化学的宿重合法が用いられ、特に化学重合法、電解重合法は好ましく用いられる。

【0035】

電解重合は、例えば、ピロールモノマーを支持電解質と共に溶媒に溶解し、陽極酸化する事により脱水素重合する方法で、陽極上に導電性高分子であるポリピロールを析出させることができる。一般的に、ポリマーの酸化還元電位はモノマーに比べて低いため、重合過程でさらにポリマー骨格の酸化が進み、それに伴って支持電解質のアニオンがドーパントとしてポリマー中に取り込まれる。電解重合においては、こうしたメカニズムにより、後でドーパントを加えなくても、導電性を有するポリマーが得られると言う利点がある。

【0036】

一方、化学重合は、適当な酸化剤の存在下で、例えばピロールなどの原料モノマーを酸化脱水することで重合し合成する方法である。酸化剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、あるいは鉄、銅、マンガン等の遷移金属塩が使用できる。化学重合により合成された導電性高分子も、酸化剤のアニオンがドーパントとして重合過程でポリマー中に取り込まれるため、一段階の反応で導電性を有するポリマーを得る事ができる。

【0037】

本発明による電解質の構成要素である導電性高分子のドーパントはその導電性高分子の伝導度や熱安定性に与える影響を考慮して選択される。本発明に好ましく用いられるドーパントとしては、4-フッ化ホウ酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アントラキノン-2-スルホン酸イオン、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、n-プロピルリン酸イオン、過塩素酸イオン、等を例示する事ができる。

【0038】

これらのドーパントを電解重合法でポリマー中に取り込むには、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、n-プロピルリン酸エステル、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム等の、ナトリウム塩、エステル、アンモニウム塩などの形でドーパントを水などの溶媒に溶かし込み、この溶液中で前述の電解重合を実施すればよい。

【0039】

電解コンデンサの電解質として用いる場合には、アルミ、タンタル、ニオブなどの弁金属上に形成された酸化皮膜の表面に電解質は配置される。これらの金属は電解コンデンサの陽極としての機能を持ち、その表面積を増大させるために、エッチング箔として用いたり、金属粉末の焼結体として用いたりする。そのため化学重合法で導電性高分子を合成した場合には、その導電性高分子が、上記エッチング箔の孔や焼結粉体の隙間に充填されるようしなくてはならない。

【0040】

一方、電解重合法で導電性高分子を合成する場合には、弁金属上の酸化皮膜が誘電体なので、その誘電体上にあらかじめ導電性の膜を形成して導電化しておき、給電電源からを電流または電圧を印加して電解重合を行う必要がある。この様な目的に用いられる導電性膜としては化学重合により合成された導電性高分子や熱分解二酸化マンガンなどを用いる事ができる。

【0041】

次に、本発明による電解質を構成するためのイオン性液体と導電性高分子との複合化の方法について述べる。この複合化により、優れた電子伝導性と陽極酸化性を持つ電解質を得る事ができる。

【0042】

複合化の最も簡単な方法は、公知の手法で導電性高分子電解質を陽極箔上に形成した後にそれを前記溶質を添加したイオン性液体に浸漬し、かかる後にイオン性液体から引き上げ、後工程である陰極形成工程、電極付け工程、外装工程、エージング工程に供すれば良い。電解コンデンサが捲回型の場合のようにアルミケースなどを用いる場合にはアルミケースにイオン性液体を添加すればよい。

【0043】

イオン性液体の添加量は、十分な陽極酸化性を有し、かつ導電性高分子の電子伝導性を損なわない範囲で選択される。一般的に、電子伝導性を損なわないと言う観点からは、イオン性液体の添加量が重量比で導電性高分子の1/2以下である事が好ましく、1/10以下である事はより好ましい。一方、十分な陽極酸化性と言う観点からは、イオン性液体の添加量は重量比で導電性高分子の1/1000以上である事が好ましく、1/100以上である事はより好ましい。すなわち、本発明の電解質におけるイオン性液体と導電性高分子の好ましい重量比（イオン性液体/導電性高分子）は1/2～1/1000の範囲であり、最も好ましい範囲は1/10～1/100の範囲である。複合化の第二方法は導

電性高分子を電解重合または化学重合する際の溶媒としてイオン性液体を用い、その溶媒を電解コンデンサの電解質形成工程において積極的に残存させる様にする事である。この場合に、上記と同様にイオン性液体と導電性高分子の好ましい重量比（イオン性液体／導電性高分子）は、1/2～1/1000の範囲であり、最も好ましい範囲は1/10～1/100の範囲である。また、この場合イオン性液体のアニオン種を導電性高分子のドーパントと共にアниオンとする事は複合化のより好ましい方法である。共通ドーパントを使用する事により、電解重合反応と同時にドーピングが行われ、優れた電子伝導度とイオン電導性を兼ね備えた電解質を得る事ができる。

【0044】

イオン性液体を溶媒として電解重合により導電性高分子を合成した例が過去にあることはすでに先行技術の項で述べた。しかしながら、これらの例では、単にイオン性液体を合成のための溶媒として用いているに過ぎず、重合された導電性高分子と重合溶媒であるイオン性液体は分離した状態で存在しているか、少なくとも、本発明の電解質のように、電子伝導性とイオン伝導性とを兼ね備えた電解質として必要な割合で存在している状態ではない。また、これらの例では、いずれも重合溶媒としてハロゲンを含むイオン性液体が用いられている。電解質は一般に電子機器用途に用いられるので、金属を腐食する傾向を有するハロゲン含有物質は電解質として不適である。さらに、化学重合による導電性高分子合成の際に、溶媒としてイオン性液体を用いることや、その重合後にイオン性液体を積極的に残存させたり、重合された導電性高分子にイオン性液体を添加したりする例は知られていない。

【実施例】

【0045】

イオン性液体として、関東化学製の以下に記載する6種類のイオン性液体をもちいた。用いたイオン性液体の名称と融点、略称を記す。

【0046】

1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (mp-71°C) (IAと略す)、
1-Butylpyridinium tetrafluoroborate (mp-88°C) (IBと略す)、
1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (mp-73°C) (ICと略す)、
1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonate (mp-9°C) (IDと略す)、
1-Hexyl-3-methylimidazolium bromide (mp-52°C) (IEと略す)、
1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride (mp-85°C) (IFと略す)。

【0047】

イオン性液体に添加する溶質として市販の以下の5種類の溶質を用いた。

【0048】

Triethylmethylammonium hydrogen maleate (Yaと略す)、
Triethylmethylammonium hydrogen phthalate (Ybと略す)、
Triethylammonium hydrogen maleate (Ycと略す)、
Di ammonium adipate (Ydと略す)、
リン酸 (Yeと略す)

（実施例1～4）

電解重合によってアルミ電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサに上記イオ

ン性液体 I A, I B, I C, I D を添加してそのコンデンサ特性を測定した。

【0049】

即ち、陽極リードをつけた縦 7 mm × 横 10 mm のアルミニウムエッチド箔に 3 % アジピン酸アンモニウム水溶液を用い、70℃印加電圧 70 V の条件で陽極酸化を行うことによりアルミニウムエッチド箔の表面に誘電体皮膜を形成した。ついで、これを硝酸マンガンの 30 % 水溶液に浸漬し、自然乾燥させたのち、300℃で 30 分間熱分解処理を行い、誘電体皮膜上にマンガン酸化物層からなる導電層を形成した。次にこの様な箔をメトキシフェノール (0.15 M)、ピロール (0.5 M)、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムのアルコール溶液 (0.1 M) および水からなる電解重合液中に配置し、重合開始電極を二酸化マンガン導電層に近接させ、重合開始用電極に 1.5 V の定電圧を 50 分間印加して電解重合反応をおこない、電解重合ポリピロール層を導電層上に形成した。

【0050】

これを水洗、乾燥後、イオン性液体のメタノール溶液に浸漬しその後乾燥してメタノールを除くと言う方法でイオン性液体を添加した。添加量は導電性子分子の 0.5 ~ 5 % となるようにした。次に、電解重合膜に電解重合層の上にカーボン層、銀ペースト層を設けコンデンサを作製した。この様にして得られた本発明のコンデンサを 20 V で 1 時間エンジニアリングした後、初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンス (120 Hz)、および耐電圧 (V) を測定した。得られたコンデンサの特性を表 1 にしめす。

【0051】

I A, I B, I C ではイオン性液体を添加しない比較例 1 と比べて初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかつたが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、イオン性液体添加によりコンデンサ耐圧特性の向上が実現できる事が分かつた。一方、I D ではコンデンサ特性への影響はほとんど認められず、耐圧特性のが分かつた。これは、I D における陽極酸化能力がほとんど無いかあっても極めて小さいためだと思われる。

【0052】

(比較例 1 ~ 3)

実施例 1 と同じ方法によって電解重合によってアルミ電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体 I E, I F を添加してそのコンデンサ特性を測定した。得られたコンデンサの特性を表 1 にしめす。塩素、臭素を含むイオン性液体を添加した場合にはコンデンサ特性は著しく悪くなる事が分かつた。

【0053】

【表 1】

実験No	添加イオン性液体	初期特性			
		容量 (μ F)	$\tan \delta$ (%)	インピーダンス ($\text{m}\Omega$)	耐圧 (V)
実施例 1	I A	4.8	1.2	93	25
実施例 2	I B	4.6	1.2	88	26
実施例 3	I C	4.6	1.2	92	23
実施例 4	I D	4.7	1.3	100	17
比較例 1	なし	4.8	1.1	90	16
比較例 2	I E	4.6	2.4	890	0.4
比較例 3	I F	4.6	3.1	900	0.4

(実施例5～8)

電解重合によってアルミ電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体IA, IB, IC, ID (それぞれ溶質Ydを15%溶解) を添加してそのコンデンサ特性を測定した。

【0054】

即ち、陽極リードをつけた縦7mm×横10mmのアルミニウムエッチド箔に3%アジピン酸アンモニウム水溶液を用い、70℃印加電圧70Vの条件で陽極酸化を行うことによりアルミニウムエッチド箔の表面に誘電体皮膜を形成した。ついで、これを硝酸マンガンの30%水溶液に浸漬し、自然乾燥させたのち、300℃で30分間熱分解処理を行い、誘電体皮膜上にマンガン酸化物層からなる導電層を形成した。次にこの様な箔をメトキシフェノール(0.15M)、ピロール(0.5M)、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムのアルコール溶液(0.1M)および水からなる電解重合液中に配置し、重合開始電極を二酸化マンガン導電層に近接させ、重合開始用電極に1.5Vの定電圧を50分間印加して電解重合反応をおこない、電解重合ポリピロール層を導電層上に形成した。

【0055】

これを水洗、乾燥後、イオン性液体のメタノール溶液に浸漬しその後乾燥してメタノールを除くと言う方法でイオン性液体を添加した。添加量は導電性子分子の0.5～5%となるようにした。次に、電解重合膜に電解重合層の上にカーボン層、銀ペースト層を設けコンデンサを作製した。この様にして得られた本発明のコンデンサを20Vで1時間エージングした後、初期容量、 $\tan\delta$ 、インピーダンス(120Hz)、および耐電圧(V)を測定した。

【0056】

得られたコンデンサの特性を表2にしめす。イオン性液体を添加しない比較例1と比べて初期容量、 $\tan\delta$ 、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、イオン性液体添加によりコンデンサ耐圧特性の向上が実現できる事が分かった。

【0057】

【表2】

実験No	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	$\tan\delta$ (%)	インピーダンス(mΩ)	耐圧(V)
実施例5	IA-Yd	4.8	1.1	92	27
実施例6	IB-Yd	4.7	1.2	88	28
実施例7	IC-Yd	4.6	1.2	92	23
実施例8	ID-Yd	4.7	1.3	96	22
比較例1	なし	4.8	1.1	90	16

(比較例4～5)

実施例1と同様の方法でイオン性液体IE、IF (それぞれYdを15%溶解) を添加してそのコンデンサ特性を測定した。その結果を表3に示す。結果から明らかな様に、 $\tan\delta$ 特性、耐圧特性共に著しく悪くなっていた。これはイオン性液体中に存在するブルム、クロルによるものと考えられる。

【0058】

【表3】

実験N○	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	tan δ(%)	インピーダンス(mΩ)	耐圧(V)
比較例4	I E-Y d	4.7	1.8	390	4
比較例5	I F-Y d	4.6	2.0	595	3

(実施例9～12)

実施例1と同様の方法で電解重合によってアルミ電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体IAにそれぞれ溶質Ya、Yb、Yc、Yeを15%溶解し、その溶液を添加してそのコンデンサ特性を測定した。得られたコンデンサの特性を表4にしめす。イオン性液体を添加しない比較例1と比べて初期容量、tan δ、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、イオン性液体に添加された溶質の種類によらずコンデンサ耐圧特性の向上が実現できる事が分かった。

【0059】

【表4】

実験N○	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	tan δ(%)	インピーダンス(mΩ)	耐圧(V)
実施例9	IA-Ya	4.7	1.2	93	26
実施例10	IA-Yb	4.8	1.2	95	25
実施例11	IA-Yc	4.6	1.3	96	24
実施例12	IA-Yd	4.8	1.1	92	27

(実施例13～16)

化学重合によるタンタル導電性高分子電解コンデンサの作製を行い、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体IA, IB, IC, ID (それぞれ溶質Ydを15%溶解)を添加してそのコンデンサ特性を測定した。

【0060】

すなわち、陽極リードをつけた直方体のタンタル焼結体 (長さ2mm、高さ1.5mm、幅1mm) を0.05%リン酸水溶液で85℃、60分間、印加電圧33.9Vの条件下陽極酸化し、誘電体皮膜を形成した。この素子をピロール0.75mol/l水溶液に2分間浸漬し、つづいて硫酸第二鉄0.1mol/l水溶液に10分間浸漬した。この操作を約20回繰り返し、素子全体が化学酸化重合による導電性高分子ポリピロールで覆われる様にした。次に、実施例1とおなじ方法でイオン性液体を添加した。

【0061】

次にカーボンペースト膜、銀ペースト膜を通常の方法で形成し、銀ペースト膜に陰極リードを設け、エージングを印加電圧12.5Vで行い、樹脂で外装して電解コンデンサを得た。この様にして得られた本発明のコンデンサを20Vで1時間エージングした後、初期容量、tan δ、もれ電流値、および耐電圧(V)を測定した。

【0062】

得られたコンデンサの特性を表5にしめす。イオン性液体を添加しない比較例6と比べて初期容量、 $\tan \delta$ の値にはいずれも大きな違いは認められなかつたが、もれ電流値と耐電圧特性には大きな改善が認められ、イオン性液体添加によりコンデンサ特性の向上が実現できる事が分かった。

【0063】

【表5】

実験N。	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	$\tan \delta$ (%)	もれ電流(μA)	耐圧(V)
実施例13	I A-Yd	16.6	2.2	0.09	19
実施例14	I B-Yd	16.2	2.2	0.19	18
実施例15	I C-Yd	16.4	2.3	0.26	16
実施例16	I D-Yd	16.0	2.4	0.18	16
比較例6	なし	17.2	2.0	0.18	12

(実施例17～20)

チオフェンの化学重合による導電性高分子アルミ電解コンデンサの作製をおこない、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体I A, I B, I C, I D (それぞれ溶質Ydを15%溶解)を添加してそのコンデンサ特性を測定した。

【0064】

すなわち、アルミニウムエッチド箔 $4 \times 3.3\text{ mm}$ を3%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて、まず 10 mV/sec の速度で0から 10 V まで上げ、つづけて 10 V の定電圧を40分間印加し、誘電体皮膜を作製した。次に脱イオン水の流水により10分洗浄してから、 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ で5分乾燥を行つた。この時の液中容量は $18\text{ } \mu F$ であった。

【0065】

次に、ベンゼンスルfonyl酸イオンをアニオンとする遷移金属塩のベンゼンスルfonyl酸第二鉄とトリイソプロピルナフタレンスルfonyl酸イオンをアニオンとする遷移金属のトリイソプロピルナフタレンスルfonyl酸第二鉄のエタノール溶液を酸化剤として用い、この溶液に1、4ジオキシチオフェンを混合し攪拌して重合溶液を作成した。上記、陽極酸化したアルミ箔をこの溶液に浸漬し、 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ の電気炉で5秒加熱、さらに $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の電気炉で10分間加熱し化学重合を進行させ、さらに脱イオン水による洗浄、乾燥をおこなつた。この操作を繰り返してアルミ箔全体がポリチオフェンで覆われる様にした。次に、洗浄、乾燥後、実施例1とおなじ方法でイオン性液体を添加し、その後カーボンベースト銀ペイントをもちいて陰極を形成し、コンデンサを製造した。

【0066】

得られたコンデンサの特性を表6にしめす。イオン性液体を添加しない比較例7と比べて初期容量、 $\tan \delta$ の値にはいずれも大きな違いは認められなかつたが、もれ電流値と耐電圧特性には大きな改善が認められ、イオン性液体添加によりコンデンサ特性の向上が実現できる事が分かった。

【0067】

【表6】

実験No	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μF)	tan δ(%)	もれ電流(μA)	耐圧(V)
実施例 17	I A-Yd	15.0	2.2	0.09	8
実施例 18	I B-Yd	14.8	2.2	0.15	9
実施例 19	I C-Yd	14.6	2.3	0.16	7
実施例 20	I D-Yd	14.5	1.7	0.06	6
比較例 7	なし	15.2	2.0	0.28	4

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 導電性高分子コンデンサのすぐれた高周波特性を損なうことなく高耐圧のコンデンサを実現できる電解質及びそれを用いた電解コンデンサを得る。

【解決手段】 上記課題を (1) アニオン成分がフッ素を含む分子であることを特徴とするイオン性液体と導電性高分子とを必須成分として含む電解質を用いること、(2) またこの様な構成の電解質に、アンモニウム塩、四級化アンモニウム塩、三級アミン、有機酸、リン酸から選択された少なくとも一つを添加すること、(3) さらに、前記イオン性液体の前記アニオン成分が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、から選択された少なくとも一つであることにより解決する。

【選択図】 なし

特願 2004-075625

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社